

**MANUFACTURE OF BISS*44*DIPHENYLSULFONIO*PHENYL*
SULFIDE BISSMX6 INITIATOR AND CATIONIC POLYMERIZATION OF
MONOMER BLEND THEREBY**

Publication number: JP55125105 (A)

Publication date: 1980-09-26

Inventor(s): KINNTAI CHIYANGU +

Applicant(s): AMERICAN CAN CO +

Classification:

- international: C07C321/30; C07C325/00; C07C381/12; C07C67/00; C08F2/00;
C08F2/46; C08F2/50; C09D163/00; C09D4/00; C07C321/00;
C07C325/00; C07C381/00; C07C67/00; C08F2/00; C08F2/46;
C09D163/00; C09D4/00; (IPC1-7): C07C149/46; C08F2/50;
C09D5/00

- European: C08F2/46; C07C149/46

Application number: JP19800031503 19800312

Priority number(s): US19790020514 19790314

Also published as:

JP3012082 (B)

JP1655587 (C)

US4197174 (A)

Abstract not available for JP 55125105 (A)

Abstract of corresponding document: **US 4197174 (A)**

A highly effective photoinitiator for cationic polymerization of monomer formulations is prepared by reacting diphenyl sulfide with chlorine gas in a Friedel-Crafts reaction in an organic solvent to form bis-[4-(diphenylsulfonio)phenyl] sulfide dichloride. This product is recovered and then reacted in an aqueous solution with a compound having the formula T.MF6 wherein M is one of phosphorus, antimony or arsenic and T is hydrogen or a metal whose halide salt is water soluble. The two compounds react in the aqueous medium to produce a precipitate which includes at least about 50 percent by weight bis-[4-(diphenylsulfonio) phenyl] sulfide bis-MF6, and this precipitate may be recovered and dried for utilization without further purification if so desired. Purification may be effected by dissolving the dried product in an organic solvent, cooling the solvent to precipitate the impurities, and thereafter recovering relatively pure bis-[4-(diphenylsulfonio)phenyl] sulfide bis-MF6 by chilling the solvent solution to form a precipitate, and then separating and drying the precipitate. The preferred compounds are those wherein the substituent M is phosphorus so that the product comprises bis-[4-(diphenylsulfonio)phenyl] sulfide bis-hexafluorophosphate. The cationic polymerization processes utilize the photoinitiator in an amount equal to about 0.5-6.0 percent by weight of the monomer therein.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—125105

⑬ Int. Cl.³

C 08 F 2/50

C 07 C 149/46

C 09 D 5/00

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

6505—4 J

7162—4 H

7167—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月26日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ ビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドビス - MX_6 開始剤の製造方法及びそれを用いたモノマー配合物のカチオン重合の方法

アメリカ合衆国ニュージャージー州08540プリンストン・ユーイングストリート222

⑯ 出 願 人 アメリカン・キャン・カンパニー

⑰ 特 願 昭55—31503

⑱ 出 願 昭55(1980)3月12日

優先権主張 ⑲ 1979年3月14日 ⑳ 米国(US)

㉑ 20514

アメリカ合衆国コネチガット州グリーンウィッチ・アメリカンレーン(番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 古谷馨

㉓ 発 明 者 キン・タイ・チャング

明 細 書

1. 発明の名称

ビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドビス - MX_6 開始剤の製造方法及びそれを用いたモノマー配合物のカチオン重合の方法

2. 特許請求の範囲

1. A. フェニル基がハロゲン、アルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい(但し、パラ位を除く)ジフェニルスルフィドと塩素ガスを有機フリーデル-クラフツ(Friedel-Crafts)溶媒中でフリーデル-クラフツ触媒の存在下で混合し、反応させてビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドジクロライドを第1段階の生成物として得る工程、
- B. 水を加え反応混合物を加水分解する工程、
- C. 該反応混合物からビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドジクロライドを回収する工程、

D. 該ビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドジクロライドを水溶液中で、一般式 $T \cdot MF_6$ [但し、式中 M はリン、アンチモン又はヒ素のいずれか、 T は水素、または塩化物が水溶性である金属を示す] を有する第二の反応成分と混合し、反応させることにより、実質的にビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドビス - MF_6 からなる沈殿物を得る工程、

E. 該沈殿物を回収する工程、

F. 該沈殿物を 50℃以下で乾燥し、該沈殿物を脱水して、固体成分の少なくとも50重量パーセントがビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドビス - MF_6 であるかわれやすい生成物を得る工程、からなる光開始剤の製造方法(但し上記化合物に含まれるフェニル基はハロゲン、アルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい)。

2. ジフェニルスルフィドと塩素ガスを混合する有機溶媒が0～25℃に保持される特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 該フリーデル-クラフツ触媒を、反応混合物を加水分解するために水を添加した後、有機溶媒から水層として分離し、その後生成物を水による抽出で溶媒から分離する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
4. ビス-〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドジクロライドが該抽出により、反応混合物から水溶液として回収され、該水溶液が次の $T \cdot MF_6$ との反応の溶媒として使用される特許請求の範囲第5項記載の製造方法。
5. さらに以下の工程を含む特許請求の範囲第1項記載の製造方法：
 - A. C_1-C_3 アルコール、 C_3-C_6 ケトンおよび C_2-C_6 エステルからなる化合物群から選ばれた溶媒中に、50℃から該溶媒の沸点までの温度に加熱して、乾燥した沈澱物を

- 3 -

9. 乾燥した沈澱物を溶かす溶媒がメタノールであり、該溶液を0℃と-25℃の間の温度に下げる特許請求の範囲第5項記載の製造方法。
10. 該沈澱物を溶かすメタノールを加温する温度が50～65℃である特許請求の範囲第9項記載の製造方法。
- 11.A (1)ジフェニルスルフィドと塩素ガスをフリーデル-クラフツ触媒の存在下、有機フリーデル-クラフツ溶媒中に混合し、塩素ガスをジフェニルスルフィドと反応させて、最初の生成物として、ビス-〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドジクロライドをつくり、(2)反応混合物に水を添加し加水分解を行い、(3)該反応混合物からビス-〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドジクロライドを回収し、(4)ビス-〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドジクロライドを水溶液中で、一般式 $T \cdot MF_6$ 〔但し式中Mは

を溶かす工程

- B. 該溶媒溶液を冷却して不溶性の沈澱物を得る工程
- C. 溶液を沈澱物から分離する工程
- D. 溶液をおよそ10℃以下の温度にまで下げ、効果的に、純粋な生成物を沈澱せしめる工程
- E. 沈澱物を回収する工程
- F. 沈澱物を乾燥し、実質的にビス-〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドビス- MF_6 からなる光開始剤を生成する工程
6. 該ジフェニルスルフィドと該光開始剤のフェニル基がハロゲン置換されている特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
7. 該ジフェニルスルフィドと該光開始剤のフェニル基が無置換である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
8. Mがリンである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

- 4 -

- リン、アンチモン又はヒ素のいずれかであり、Tは水素または塩化物が水溶性である金属を示す〕を有する第二の反応成分と混合し、反応させることにより、ビス-〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドビス- MF_6 を含む沈澱物を生成し、(5)該沈澱物を回収して、(6)該沈澱物を50℃以下で乾燥し、該沈澱物を脱水して固体成分の少なくとも50重量パーセントがビス-〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドビス- MF_6 であることわかれやすい光開始剤である生成物を得ることによつて光開始剤を製造する工程、
- B. 該光開始剤をカチオン重合性モノマー配合物中にモノマーに対して0.5～6.0重量パーセントの量で混合する工程、および
 - C. 該混合物に電磁波エネルギーを照射し、光開始剤を分解させてルイス酸を生成せしめ、重合性モノマーの重合を開始する工程、

からなるカチオン重合性モノマーの重合方法。

12. ジフェニルスルフィドと塩素ガスを混合させる有機溶媒が、0～25℃に保持される特許請求の範囲第11項記載の重合方法。
13. 該フリーデル-クラフツ触媒を、反応混合物を加水分解するために水を添加した後、有機溶媒から水層として分離し、その後水による抽出で、生成物を溶媒から分離する特許請求の範囲第11項記載の重合方法。
14. ビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドジクロライドが、該抽出により反応混合物から水溶液として回収され、該水溶液が次の $TiCl_4$ との反応の溶媒として使われる特許請求の範囲第13項記載の重合方法。
15. 該脱水生成物を次の工程によつて精製し光開始剤を製造する特許請求の範囲第11項記載の重合方法：
 - (A) C_1-C_3 アルコール、 C_3-C_6 ケトンおよび C_2-C_6 エステルからなる化合物群から選

- 7 -

18. 該エポキシプレポリマー物質が分子内に2つの脂環式エポキシ基を有するエポキシプレポリマー物質を少なくとも15重量パーセント含む特許請求の範囲第17項記載の重合方法。
 19. 該電磁波エネルギー照射開始後およそ50～90℃の温度に少なくともおよそ0.5秒から多くともおよそ2分間、該重合性配合物を保持する特許請求の範囲第17項記載の重合方法。
3. 発明の詳細な説明

本発明はビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビス- MF_6 を含有する光開始剤の製造方法及びこの光開始剤を用いたモノマー配合物のカチオン重合法に関する。

発明の背景：何年もの間、ポリマー塗料の業界では、電磁波エネルギー照射後、高速で硬化性配合物を硬化することのできる光開始剤を開発するために多大の努力をはらつてきた。このことは、多くの樹脂塗料の工程で使用される溶

ばれた溶媒中に、50℃から該溶媒の沸点までの温度に加熱して、乾燥した沈澱物を溶かす工程

- (B) 該溶媒溶液を冷却して不溶性の沈澱物を得る工程
- (C) 溶液を沈澱物から分離する工程
- (D) 溶液をおよそ10℃以下の温度にまで下げ、効果的に純粋な生成物を沈澱させる工程
- (E) 沈澱物を回収する工程
- および
- (F) 沈澱物を乾燥し、実質的にビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビス- MF_6 からなる光開始剤を生成する工程

16. Mがリンである特許請求の範囲第11項記載の重合方法。
17. 該重合性配合物が高分子量に重合可能なエポキシプレポリマー物質である特許請求の範囲第11項記載の重合方法。

- 8 -

剤にまつわる障害や、揮発した溶剤を処理するための設備コストのため、揮発性溶剤を排除しようと顔料分野ではとりわけ深刻である。かくして、この業界では長い間、電磁波エネルギー源に照射するまでは比較的長いポットライフと保存安定性を示すような塗料組成物の必要性が認識されていた。Wattの1974年2月26日付で特許された米国特許第3,794,576号には、好ましいレオロジー特性と適度のポットライフと速硬化性を兼ね備えた、たいへん性能のよいエポキシ配合物が提唱されている。その配合物では、光開始剤として、ジアゾニウム塩を使用し、それは紫外線照射により分解し、タックフリーの状態にまで速やかに硬化する。その詳細にも述べられているように、望ましい高速硬化を達成するには、エポキシ配合物中に、2個の脂環式エポキシ基を有するエポキシエステルを少なくとも15重量パーセント以上含むことが必要である。

Wattの特許が出されて以来、Wattの特許に特

記されているジアゾニウム触媒に十分代替し得る数多くのオニウム塩が特許や出版物に発表されている。

それらの中には、1978年5月23日付で特許された Barton の米国特許第 4,090,936 号、1978年1月17日付で特許された Crivello の米国特許第 4,069,055 号及び同氏による 1977年11月15日付で特許された米国特許第 4,058,401 号に記載のオニウム塩触媒がある。トリアリールスルホニウム塩の機構と作用については Journal of Radiation Curing, 第5巻, 2頁, 10-11頁, 1978年1月号, 中に Crivello らによる“トリアリールスルホニウム塩: カチオン重合の新しい光開始剤”や S.P. Pappas 編集の「UV Curing: Science and Technology」(Technology Marketing Corporation, Stanford, Connecticut)に詳しく述べられている。

エポキシ重合、または他のカチオン重合のためのスルホニウム触媒として最も普及している

- 11 -

モノマー配合物を重合するのにつかわれる工程を提供する。

発明の要旨: 今や前に述べた目的および関連した目的は、光開始剤が、ジフェニルスルフィドと塩素ガスをフリーデル-クラフツ (Friedel-Crafts) 触媒の存在下、フリーデル-クラフツ溶媒中で混合し、ジフェニルスルフィドと塩素ガスを反応させることによつてまずビス-[4-(ジフェニル-スルホニオ)フェニル]スルフィドジクロライドをつくることを含む一連の段階によつて製造される方法によつて容易に達せられることが発見された。上記の反応混合物は、水を加えて加水分解して、その後ビス-[4-(ジフェニル-スルホニオ)フェニル]スルフィドジクロライドを反応混合物から回収する。このビス-[4-(ジフェニル-スルホニオ)フェニル]スルフィドジクロライドは、一般式 $T \cdot MF_6$ [但し M はリン、アンチモン又はヒ素のいずれかであり、T は水素またはその塩化物が水溶性である金属を示す] で表わされる第

のは、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートである。最近の研究の大部分はこの光開始剤の利用に集中している。確かにトリアリールスルホニウムホスフェートは、保存安定性や、硬化性の観点から、ジアゾニウム触媒に優れているところがあるが、一般的には、高価であり、しかも放射線感受範囲が狭いという欠点がある。従つて比較的安価で、広いスペクトル感受性を有し、しかも保存安定性が非常に優れた高速光開始剤を生み出す必要性にせまられているわけである。

従つて、本発明の目的は、種々のカチオン重合のために、高度に有用な光開始剤を製造する優れた工程を提供することにある。

また、もう一つの目的として、もし望むならば、比較的安価で入手が容易な原料を使用し、簡単な反応および精製の工程を使用することを可能にする工程を提供する。

また、さらに他の目的として、こうした光開始剤が、高速に、しかも有効にカチオン重合性

- 12 -

二の反応成分と水溶液中で混合する。この2つの反応成分は水溶液中で反応し、固形分に対し、少なくとも50重量パーセントのビス-[4-(ジフェニル-スルホニオ)フェニル]スルフィドビス- MF_6 を含む沈澱を生成する。この沈澱を回収後、まず約50℃以下の温度で乾燥すると、もろい固形物が得られる。この生成物は、さらに110℃ぐらいまでの温度で乾燥してもよい。

好ましくは、ジフェニルスルフィドと塩素ガスを混合する有機溶媒は、およそ0~25℃に保持される。フリーデル-クラフツ触媒は、反応混合物を加水分解するために水を加えた後の水層中に有機溶媒から分離される。反応生成物は、その後、水による抽出で溶媒層から分離される。ビス-[4-(ジフェニル-スルホニオ)フェニル]スルフィドジクロライドは、加水分解された反応生成物から抽出法により、 $T \cdot MF_6$ との反応溶媒である水溶液として回収するのが便利である。

こうして得られた生成物を精製するためには、 C_1-C_3 アルコール、 C_5-C_6 ケトン、または、 C_2-C_6 エステル類からなる化合物群から選ばれる溶媒に 50°C 以上からその溶媒の沸点までの温度で溶かし次いで冷却すると不溶性の沈澱を生成する。上ずみ溶液を沈澱物から分離する。溶液はその後さらに約 10°C 以下に冷却し、比較的純度の高い生成物を沈澱せしめる。回収、乾燥後、ビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス- MF_6 を $90\sim 98$ 重量パーセント含む光開始剤が得られる。

好ましくは第1の反応成分中の、即ち光開始剤中のフェニル基は無置換であるか、または、4-位以外が置換されているものであり、置換基としてはハロゲンがよい。具体的には、Mはリンであり、Tは水素またはアルカリ金属であるのが好ましい。

好ましくは精製の段階で使用される溶媒はメタノールであり、比較的純粋な生成物を沈澱させる際、溶液の温度は 0°C から -25°C の間に

- 15 -

- クラフツ有機溶媒中で反応させビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドジクロライドを生成し、それを回収後T・ MF_6 と水溶液中で反応させ、ビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス- MF_6 を一成分とする沈澱物を得ることを含む。この沈澱物は、続いて乾燥し、頗わしくは精製することによつて実質的にビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス- MF_6 からなる光開始剤が回収される。

ジフェニルスルフィドは容易に市販品として入手できるし、容易に合成することもできる。フェニル基は無置換が好ましいが、ハロゲン、アルキル、アルコキシなどの基で4-位以外を置換されていてもよい。

第一の反応を起こすのに使用する溶媒はフリーデル-クラフツ反応中の反応物に対して不活性なフリーデル-クラフツ溶媒でなければならない。適当な溶媒としてはメチレンクロライド、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンゼン、

下げるのがよい。初期生成物をメタノール中に溶かすには、 $50\sim 65^\circ\text{C}$ の温度を使用する。

カチオン重合性配合物の重合を含む本方法をさらに示すと、上記の如く生成された光開始剤はカチオン重合性モノマー配合物と、それに対して $0.5\sim 6.0$ 重量パーセントの量で混合する。混合物は、電磁波エネルギー源で照射し、光開始剤を分解することによつてルイス酸を生成し、重合性モノマーの重合を開始する。

本発明の好ましい態様としてはモノマー物質は高分子量に重合可能なエポキシ物質であるのがよい。このエポキシ重合性物質は、分子内に2つの脂環エポキシ基を含むエポキシプレポリマー物質を約 15 重量パーセント以上有するものを用いるかまたはその代りに、電磁波エネルギーに照射し、その後重合性塗料を $50\sim 90^\circ\text{C}$ に 0.5 秒ないし2分の間保つのが好ましい。

発明の具体的詳細：前に述べたように、本発明の方法は塩素ガスとジフェニルスルフィドをフリーデル-クラフツ触媒の存在下フリーデル

- 16 -

ニトロメタン等がある。

塩素ガスとジフェニルスルフィドとの反応は十分に攪拌しながら塩素ガスをゆつくり導入して行えば実質的に完全に反応できる。塩素ガスは比較的溶媒中に溶解易いので反応は常圧下で適当な反応容器を用いて行つてよい。塩素ガスの量はモル比でジフェニルスルフィドに対して 0.7 から 1.4 でよいが適当な量は理論的に完全反応のために $0.66:1.0$ しか必要がないことから反応を完全に行うために過剰量に加えたとし $0.9\sim 1.1:1.0$ でよいであろう。一方の反応成分を過剰につかつてもよいが、コストや精製の問題を引き起こす可能性もあることに注意しなくてはならない。

有機溶媒は液体のジフェニルスルフィドを十分溶かすものでなくてはならず、ジフェニルスルフィド1部に対して $2\sim 10$ 重量部、好ましくは $4\sim 6$ 部用いることになる。

フリーデル-クラフツ触媒はこうした反応に普通に使われているものでよく、例えば、塩化

アルミニウム、臭化アルミニウム、三フッ化ほう素、三塩化ほう素などである。触媒の量はジフエニルスルフィド 1 モルに対して約 $2/3$ モルであり、これにより塩素とジフエニルスルフィドとのフリーデル-クラフツ反応を容易にする。最初の反応のためにまず、液状ジフエニルスルフィドを有機溶媒と混合し、その均一溶液をつくる。反応は常温で行うこともできるが、通常は、 $0 \sim 25^\circ\text{C}$ 、好ましくは $5 \sim 15^\circ\text{C}$ の範囲の温度に冷却するのがよい。反応容器は反応物質に対し不活性で塩素ガスをゆつくり導入できるようにものなら適当なものでよい。フリーデル-クラフツ触媒は撈拌しながらゆつくり添加し、その後、反応系中にかき混ぜながら塩素ガスを導入する。反応は速やかに進行するがジフエニルスルフィドの反応を完全に行うために常温で $0.5 \sim 2.0$ 時間撈拌を継続するのがよい。

反応を完全に行つた後、反応混合物に水を加えて加水分解を行い、同時にフリーデル-クラフツ触媒を溶解して分離する。添加する水の量

は触媒を溶解するのに十分でなければならないが、決して過剰であつてはならない。望ましいのは水が実質的に触媒で飽和されており、生成物はまったく溶かしていないことである。この目的には通常は触媒 1 部に対して水 $2 \sim 3$ 部がよいであろう。この水層は分離後、廃棄する。

反応生成物を含んでいる有機層は、その後水で抽出することによつて反応生成物を水溶液として回収する。使用する水の量に関しては、それほど厳密ではないが生成物を十分に溶かす量であり、一般的には 2 回かそれ以上抽出を行うのがよい。何回か抽出するとしても全体として溶媒に対して $2 \sim 5$ 倍量で十分である。

この時点ではビス-〔4-(ジフエニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドジクロライドの水溶液が得られている。この生成物は溶液から回収して乾燥してもよいが、またこの化合物を水に溶かして使うことになるので、この抽出液を次の段階の反応の溶媒として用いるのが便利である。

この溶液中に一般式 $\text{T} \cdot \text{MF}_6$ で表わされる化合物を加える（但し式中 T は水素または塩化物が水溶性である金属で、M はリン、アンチモン、ヒ素から選ばれる。好ましくは T が水素またはナトリウムまたはカリウムで、M がリンである化合物である。）。この物質も市販されているし、また容易に合成することもできる。

二つの反応成分は両者とも可溶性の水を反応溶媒として混合するが、添加量はこの反応が実質的に定量的であるため、好ましくは、1 モルのビス-〔4-(ジフエニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドジクロライドに対して 2 モルの $\text{T} \cdot \text{MF}_6$ を用いる。もし望むならばビス-〔4-(ジフエニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビスクロライドの反応を完全に行うために、過剰の $\text{T} \cdot \text{MF}_6$ を用いてもよいが、どちらが過剰でもそれは反応しないで残り、その結果プロセスのコストを増し、精製の問題を引き起こすことに留意しなければならない。

反応成分を混ぜ合わせる際の水の量は、それ

らを溶解するのに十分であり、しかもセラチン状の沈殿物を、溶解している塩やその他の不純物から分離できるような量でなければならない。一般的には、使用される水の量は望ましい分離を行うという観点からは $\text{T} \cdot \text{MF}_6$ 1 モルあたり $0.5 \sim 2.0$ リットルの広い範囲にある。水の温度、したがつて反応の温度は 0°C から 50°C の温度範囲にわたつて特別の差異が見られなかつたので、反応それ自身または、セラチン状沈殿物の形成や性質には特に重要ではないと思われる。約 $0.5 \sim 2.0$ 分の撈拌は反応を完結するために好ましい。反応はほとんど瞬間的に起るので、時間の調節はセラチン状の沈でん物が生成し、そしてその生成の間に取り込んだ水を失うようにする観点から行えばよい。通常、この目的には反応後 $0.5 \sim 2.0$ 時間が好ましい。

上述のように、生成物を含むセラチン状の沈でんは除去しなければならぬかなりの量の水を含み、またこの取り込まれた水には塩や不純物が含まれていることがあり好ましくない。した

がつてまず最初の処置として減圧下でろ過し、フィルタープレスを用いて水をいくらか除去しておくのが望ましい。乾燥のプロセスはかなり微妙であり50℃以上の温度に、ここでさらしてしまふと沈殿物は無定形の着色したシロップ状の物質を与え、冷却後ももろいガラス状の物質となり、それはそれ以上処理するのが困難である。

従つて、室温付近の温度で空气中又は減圧下でゆつくりと乾燥して、その物質がスパチュラや棒などで圧力をかけると砕けるようなもろい状態にまですることが必要である。これは通常12～36時間かかる。この初期乾燥の後には温度は110℃を越えない範囲で加熱してもよく、4～18時間の間、一般的には100～105℃の温度で6～8時間でよいが、さらに乾燥される。五酸化リンのような乾燥剤を用いるのもよい。生成物はこの段階でも使用することができ、場合によつては、さらに精製を行つて生成物中のビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス-MF₆の量を増加

するのが好ましい。この時点でビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス-MF₆の含有量は固形分中の50～60パーセントであり、それに含まれている不純物は光開始剤の質にはそれほど影響を与えないことがわかつている。しかし、さらに精製し生成物中の光開始剤の含有率を増加するとその活性を増したり、また他の利点も期待出来る。

かかる精製では、乾燥した生成物は、C₁-C₃アルコール、C₃-C₆ケトン及びC₂-C₆エステルからなる一群の化合物から選ばれた溶媒に溶かす。こうした溶媒の例としてはメタノール、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸セロソルブ等がある。メタノールは安価で取扱いが簡単なために好ましい。最少限の容量に溶解するには溶媒をその沸点に近いところまで温めるのが好ましい；例として、好ましいメタノールの場合は温度を50～65℃にする。溶媒はあとで除去するので、その容量を限定するのが好ましいのは明白であるが、メタノール

- 23 -

の場合は上記の通りで、1部の乾燥した粗生成物を溶解するには10～15部を要する。ごく少量の褐色のガム状物質が溶けないうちに残るかもしれない。粗生成物を溶解した後、溶液を冷却すると不純物がガム状の沈殿物として出てくる。上ずみ溶液を沈殿物から分離し、もとの容量の40～60パーセントにまで濃縮するのが好ましい。その後、その濃縮液を10℃以下の温度に冷却すると、実質的に純粋な沈殿物が白色固体として得られる。溶液の冷却温度は溶媒によつて異なるが、メタノールについては、-5℃から-30℃の間の温度が好ましく、この温度では不純物の沈殿をさけながら実質的にすべての生成物の沈殿を行うことができる。

溶媒はろ過によつてまだ冷たいうちに分離し、生成物はその後110℃までの温度で0.5～5.0時間、空气中または真空中で乾燥される。こうして得られた生成物は通常90～98パーセントの純粋なビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス-MF₆で裂り

- 24 -

のものも活性な光開始剤で妨害にはならない。

本発明によつて製造したビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス-MF₆光開始剤はエポキシ組成物、ビニルエーテル類、環状のエーテル類とケトン類、ラクトン類、オキセタン類、スチレン類、アクロレイン、4-ビニルピフェニルのようなビニルアレン類、ビニルシクロヘキセンのような脂環式ビニル化合物、イソブチレン、ブタジエンやイソブレンなどのジエン類、その他を含むいかなるカチオン重合性モノマーの重合或は共重合を開始するのに使用できる。重合性組成物中に入れる量は、通常その中の重合性モノマーの重量に対して0.5～6.0パーセントの範囲であるが好ましくは1.0～4.0パーセントである。

好ましい重合性組成物はエポキシモノマーが存在するもので、その中でも特に好ましくは一分子に2つの脂環エポキシ基を有するプレポリマーを15重量パーセント以上含むものであるが、これについては後述する。またその代わり

に、エポキシ組成物は放射線照射後調節された特定の高温にさらしてもよいが、これについても後で述べる。

ここでいう重合性組成物に好ましいエポキシプレポリマー物質は、オキシラン環の開環によつて重合できるように、少なくとも1つの官能性エポキシ基またはオキシラン環を有するモノマー状またはオリゴマー状物質からなる。

それに加えて、もし組成物中に分散でき、さらに重合することによつて固体のポリマーに重合することができるならば、ポリマー状のエポキシ化合物も使用される。エポキシ化合物は脂肪族、脂環族、芳香族またはヘテロ環状であつてもよい。

エポキシプレポリマーはオキシラン環以上に塩基性の基を有してはならず、また開始剤を溶かすものでなければいけない。最も好ましくは、プレポリマー物質は一分子に二個またはそれ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を適当量含んでいることである。

- 27 -

れた米国特許第3,794,576号には、紫外線暴露のような方法で組成物が速やかに重合し、硬化するように一分子内に少なくとも2つの脂環式エポキシ基を有するエポキシエステルを15%以上含む感放射線エポキシ配合物が述べられている。こうした化合物としてはエポキシ化環状アルコールとエポキシ化脂環式カルボン酸とのエステルまたはアルキル置換の(エポキシシクロアルカン)メタノールと二塩基酸のエステルが都合よい。適当な化合物について、前述のWattの特許中に数多く示されている。脂環エポキシ化合物を含んでいることによる利点は温度による加速なしに放射線照射後の組成物の重合が高速で起こることである。

必ずしも必須というわけでもないし、時にはない方がよいが、この重合性組成物は粘度を改良するために、希釈剤を含有してもよい。こうした希釈剤はエピクロルヒドリンとアルコールまたはフェノールとの反応生成物のような反応性のものであつてよい。反応性希釈剤の例とし

重合性エポキシ物質はエポキシ樹脂を単一でまたは組み合わせて使用してよく平均のエポキシ価として約0.1~1.0となるであろう。エポキシ基を有する炭素鎖は追加的にエーテル、エステル、ハロゲン、ホスフエートのような置換基を持つていてもよく、その化合物はアクリレートやシリコンなどの他の重合性官能基を所有してもよい。

典型的なエポキシ物質は市販されており、その中でも最も一般的なのはビスフェノールAのエピクロルヒドリン化物または比較的分子量のフェノール/ホルムアルデヒド樹脂のエピクロルヒドリン化物である。いろんなエポキシ化合物についてH. LeeとK. NevilleによるHANDBOOK OF EPOXY RESINS (McGraw-Hill 1967)を参照してもよい。又それに加えて、本発明に有用なエポキシプレポリマーについては後にも書き示すことになるが、他の技術的出版物や特許出版物のなかにも数多く述べられている。

W. R. Wattの1974年2月26日付で特許さ

- 28 -

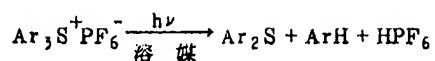
てはノニルフェノールとエピクロルヒドリンとの反応生成物があげられる。希釈剤の量は、反応性のものが使われる場合にはゼロから45パーセントまで変化してよく、ジブチルフタレートのような非反応性希釈剤の場合には、好ましくは15パーセント以下にするのがよい。

用途によつては組成物中に不活性な顔料または染料をいれて色づけしてもよい。一般的には、こうした顔料、染料は組成物の40重量パーセント以下となるであろう。またある用途では、タルクやシリカのような不活性な充填剤やポリ塩化ビニルのようなポリマーを含むのが好ましいが、ここで充填剤は硬化組成物の性質を妨げるようなものであつてはいけない。

これらは通常重合性組成物の60重量パーセント以下、好ましくは25重量パーセント以下となるであろう。

本発明の開始剤は電磁波エネルギーの照射により分解してカチオン重合性の組成物の重合を開始するのに有効なルイス酸を与えることになる。

ここで言う「ルイス酸」という言葉は分解によつて生じ、例えばオキシラン環上の酸素から電子対を受けとり、オキシラン環を開くように、モノマーから電子対を受けとつて重合を開始するためのルイス酸を間接的に生成する化合物を包含するものである。古典的なルイス酸前駆体の分解機構についてはジアゾニウム系開始剤に関して、前述の Watt の米国特許第3,794,576号に記載されている。トリアリールスルホニウム塩が分解し間接的にルイス酸を生成する機構については Crivello らによる「トリアリールスルホニウム塩：新しいカチオン重合の光開始剤」として Journal of Radiation Curing, 第5巻, 2頁(1978年1月号)に提案されている。著者らは、ジアリール-またはトリアリールスルホニウム塩の分解によりブレンステッド酸を生成し、そのプロトンがオキシラン環の酸素から電子を受けとりルイス酸として機能して、以下の機構に従つて重合を開始するとしている。

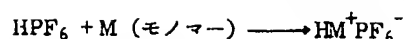


- 31 -

し、比較的厚い塗料組成物に対しては、放射線が十分塗料の内部にも達するように暴露時間を4秒かそれ以上に延長するのが好ましいかもしれない。

前述した Watt の特許に記載された望ましい高速硬化のための脂環式エポキシ化合物を配合中に入れない場合のエポキシプレポリマー組成物の重合では、電磁波エネルギー照射による開始後0.5～5.0秒の間比較的狭い温度に温め保持しておくことにより少なくとも表面部分の高速硬化が得られ、30秒以内にエポキシプレポリマー物質の重合によりタックフリーの状態にすることができる。この温める温度は50℃から90℃の範囲までがよいが、一般的には55～75℃に保持して生成するポリマーの性質に悪影響を与えないようにしながら望ましい重合速度を実現するのがよい。

組成物の温度は好ましい温度まで、いかなる加熱方法で上昇せしめてもかまわないが、それには例えば、金属性の被塗装物または容器が使



しかし作用に關する理論的説明がどうであろうと、光開始剤が反応物中でルイス酸として働く電子受容性物質を生成し、エポキシ化合物の場合にはオキシラン環を開環し、また他の場合にはカチオン重合性モノマーから電子対を受けとることによりモノマー物質の重合を開始することは明らかである。反応はその後次々とモノマー単位を活性化し、すべてのモノマーを重合してしまふか、または不純物が反応機構を阻害するまで継続してゆく。

前に示したように、光開始剤は、電磁波エネルギーの吸収によつて分解しルイス酸を与える。この目的のためには、電子線照射、X線放射線やその他の高エネルギー放射線を使用してもよいが、紫外線照射は大へん満足な結果を与え商業的应用には好ましい。電磁放射線への暴露は極端に短い時間しか必要でなく、表面での電磁放射線強度にもよるが、ふつうはほとんどの組成物に対して0.5から3秒で十分である。しか

- 32 -

用されている場合の誘導加熱；伝導加熱；対流加熱；赤外線ランプのような放射源を用いる放射加熱などである。触媒の分解に紫外線の放射源を使用する場合には、赤外線輻射を利用するのが便利であり、設備を最小限のものにするためにも好ましい。

本発明の開始剤は美観あるいは保護の目的に耐久性塗料をつくるための塗料組成物にとりわけ応用される。エポキシ組成物はその耐溶剤、耐薬品、耐摩耗のためあるいは金属表面への密着性が優れているため、さらに描画や成形作業に耐える力があるという理由からグラフィックアートの分野に格別有用である。

本発明の方法の様々な面を具体的に示すために以下に実施例を示すが、特に示さない限りすべての例で重畳部で表記されている。

実施例1.

ジフェニルスルフィド80グラムを50ミリリットルのメチレンクロライドと混合し250ミリリットルの三つ口フラスコに入れ氷浴上で

内容物を10℃に冷却した。この溶液中に撹拌しながら38グラムの無水塩化アルミニウムを加えた。続いて塩素ガス32グラムをこの溶液中にゆつくりと、液温を10～20℃に保つ速度で加えた。添加後常温で1時間撹拌を続けた。

反応混合物は、その後、100ミリリットルの水を加えて加水分解し、二層に分離後水層を除いた。有機層は、それぞれ100ミリリットルの水で2回抽出し、抽出液はいつしよにした。

この溶液に、はげしく撹拌しながら12ミリリットルの65%ヘキサフルオロリン酸水溶液を滴下すると嵩高い白色クリーム状沈殿物が得られた。撹拌を1時間継続すると、その沈殿物はしだいに密度を増した。混合物はその後減圧ろ過し、ろ液が中性となるまで水洗した。ゼラチン状の沈殿物は真空乾燥器中、五酸化リンを乾燥剤として50℃で重さが一定になるまで乾燥した。

収量は13グラムで、この粗生成物の融点範囲は105～117℃であつた。

- 35 -

回収された精製物は4.5グラムの重さであつた。精製物の分析結果は、生成物が90パーセント以上の純度のビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビス-ヘキサフルオロホスフエートであることを示し、融点は230～240℃であつた。

元素分析の結果をビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビス-ヘキサフルオロホスフエートとしての計算値と比較した：

| 元素 | 実験値(重量%) | 計算値(重量%) |
|-----|----------|----------|
| 炭素 | 50.94 | 51.07 |
| 水素 | 3.12 | 3.33 |
| イオウ | 11.47 | 11.36 |
| リン | 6.95 | 7.32 |
| フッ素 | 26.74 | 26.92 |

実施例2.

本発明によつて製造した光開始剤の活性を評価するために、ビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビス-ヘキサフ

分析の結果、この粗生成物は約70パーセント純度のビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビス-ヘキサフルオロホスフエートであつた。上記の乾燥工程で得られた生成物はもろい白色粉末で、スルホランやプロピレンカーボネートのような極性溶媒中に容易に溶解する。

生成物の精製はさらに下記の処方に従つてなされる。

乾燥した生成物を沸とうしたメタノール中に、メタノール100部に対して10部の割合で溶かした。溶解後、溶液を室温まで放冷すると褐色ないしは琥珀色のガム状物質が溶液から沈殿した。ガム状物質を溶液から除去し、上ずみ液をもとの容量の50パーセントぐらいまで濃縮した。濃縮液を-15℃の温度に下げると白色沈でんが生成した。その沈殿物は、まだ溶液が冷たいうちにろ過し、沈でんはろ過器上で風乾した。さらにそれは重量変化のなくなるまで約100℃で真空乾燥した。

- 36 -

ルオロホスフエートの33重量パーセントプロピレンカーボネート溶液を光開始剤として用いて2つの異つたエポキシ配合物を調製した。

| 成 分 | 量 |
|--|--------|
| 配合Ⅰ | |
| 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-シクロヘキササンカーボキシレート (Ciba-Geigy社商品名CY-179) | 100.0部 |
| 光開始剤溶液 | 6.0 |
| 配合Ⅱ | |
| 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-シクロヘキササンカーボキシレート (Ciba-Geigy社商品名CY-179) | 80.0 |
| ビスフェノールAのジグリシジルエーテル (Dow Chemical社商品名DER-332) | 20.0 |
| 1-ブタノール | 0.6 |
| 界面活性剤 | 0.05 |
| 光開始剤溶液 | 6.0 |

上記二つのエポキシ配合物を銅板(TFS板)上に#3のパーコーターを用いて塗布した。常温でのおおののサンプルは360ワットの紫外線ランプ(60ワット/インチ)で与えられる電磁波エネルギーに4.5インチの距離から照射し

た。塗料がタックフリーになる時間を調べるために、ボール状の脱脂綿を照射した塗料面にあてた。両方の例ともに塗料は3秒でタックフリーとなつた。

上記のデータからわかるように、本発明の方法によつて製造した光開始剤は硬化速度においてかなり便利なものである。他の試験結果によるとこれらの光開始剤は比較的広く勧められているトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートよりも硬化速度が相当よいことが示されている。

また他の試験によつても太陽光に対する感受性や300ナノメートル以上の波長に対する応答はトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートよりもかなりすぐれており、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートによつて得られるより広いスペクトル感受性があることが示されている。

ポットライフに關するいろんな実験を行つた結果、本発明の方法によつて製造された光開始

剤を含むエポキシ配合物はかなり改良された安定性、従つて長いポットライフを示すことがわかつている。

本発明の方法を分析してみるとわかるように、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートや他の関連したオニウム塩光開始剤と比較して著しく効果的な光開始剤を、低コストで製造することができる。出発物質は容易に手に入れることができるし、本発明の工程は比較的簡單で、直接的であり、成分の反応は実質的に完全である。

かくして前述の具体的な実施例からも明白なように、本発明のすぐれた方法は比較的經濟性に優れ、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートに比較し、より改良されたスペクトル感受性があり硬化性にもきわだつた利益性を与える効果的な光開始剤の製造を可能にする。本方法は市販の材料を使用し、しかも簡單である。最初の反応で生成した製品は乾燥後、もし望むならば、精製なしに使用することがで

き、より經濟性を發揮することができる。重合性組成物は高度に望ましい安定性ないしはポットライフを示すが、電磁波エネルギーの照射の後には、高速で重合が進行する。